

**PCT**  
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro  
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>5</sup> : <b>C08J 9/12 // C08L 25:08</b></p>	<b>A1</b>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 94/28058</b></p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: <b>8. December 1994 (08.12.94)</b></p>		
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top; padding: 5px;"> <p>(21) Internationales Aktenzeichen: <b>PCT/EP94/01631</b></p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: <b>20. Mai 1994 (20.05.94)</b></p> <p>(30) Prioritätsdaten:  <div style="display: flex; justify-content: space-between; margin-top: 5px;"> <div style="text-align: left;">P 43 17 573.2</div> <div style="text-align: left;">27. Mai 1993 (27.05.93)</div> <div style="text-align: left;">DE</div> </div> <div style="display: flex; justify-content: space-between; margin-top: 5px;"> <div style="text-align: left;">P 44 02 909.8</div> <div style="text-align: left;">1. Februar 1994 (01.02.94)</div> <div style="text-align: left;">DE</div> </div> </p></td> <td style="width: 50%; vertical-align: top; padding: 5px;"> <p>(81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, BY, CA, CN, CZ, FI, HU, JP, KR, KZ, NO, NZ, PL, RU, UA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p><b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p> </td> </tr> </table>			<p>(21) Internationales Aktenzeichen: <b>PCT/EP94/01631</b></p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: <b>20. Mai 1994 (20.05.94)</b></p> <p>(30) Prioritätsdaten:  <div style="display: flex; justify-content: space-between; margin-top: 5px;"> <div style="text-align: left;">P 43 17 573.2</div> <div style="text-align: left;">27. Mai 1993 (27.05.93)</div> <div style="text-align: left;">DE</div> </div> <div style="display: flex; justify-content: space-between; margin-top: 5px;"> <div style="text-align: left;">P 44 02 909.8</div> <div style="text-align: left;">1. Februar 1994 (01.02.94)</div> <div style="text-align: left;">DE</div> </div> </p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, BY, CA, CN, CZ, FI, HU, JP, KR, KZ, NO, NZ, PL, RU, UA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p><b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: <b>PCT/EP94/01631</b></p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: <b>20. Mai 1994 (20.05.94)</b></p> <p>(30) Prioritätsdaten:  <div style="display: flex; justify-content: space-between; margin-top: 5px;"> <div style="text-align: left;">P 43 17 573.2</div> <div style="text-align: left;">27. Mai 1993 (27.05.93)</div> <div style="text-align: left;">DE</div> </div> <div style="display: flex; justify-content: space-between; margin-top: 5px;"> <div style="text-align: left;">P 44 02 909.8</div> <div style="text-align: left;">1. Februar 1994 (01.02.94)</div> <div style="text-align: left;">DE</div> </div> </p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, BY, CA, CN, CZ, FI, HU, JP, KR, KZ, NO, NZ, PL, RU, UA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p><b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>			
<p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): <b>BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).</b></p> <p>(72) Erfinder; und</p> <p>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): <b>CALLENS, Julien, N., R. [BE/BE]; Kwade Veldenstraat 75, B-2170 Merksem (BE). VAN BIESEN, Alfons, J., S. [BE/BE]; Nanovestraat 151, B-1745 Opwijk (BE). WOLFF, Bernardo [DE/DE]; Haardtstrasse 13, D-68163 Mannheim (DE). ALICKE, Gerhard [DE/DE]; Brunnerstrasse 11, D-67549 Worms (DE). WEBER, Reinhold [DE/DE]; An der Steinernen Brücke 11, D-67112 Mutterstadt (DE). DIETZEN, Franz-Josef [DE/DE]; Im Ebernest 29, D-67071 Ludwigshafen (DE). HAHN, Klaus [DE/DE]; Im Bügen 9, D-67281 Kirchheim (DE).</b></p> <p>(74) Gemeinsamer Vertreter: <b>BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).</b></p>				
<p>(54) Title: <b>CELLULAR-PLASTIC PANELS MANUFACTURED USING HALOGEN-FREE PROPELLANTS</b></p> <p>(54) Bezeichnung: <b>UNTER VERWENDUNG HALOGENFREIER TREIBMITTEL HERGESTELLTE SCHAUMSTOFFPLATTEN</b></p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention concerns extruded cellular-plastic panels produced using halogen-free propellants from a styrene-polymer thermoplastic having a Vicat softening temperature VST, measured using method B50, of, at the most, 100 °C and a melt volume-flow rate (MVR), measured at 200 °C and a load of 5 KG, of at least 5 ml/10 min. The panels are at least 20 mm, preferably more than 50 mm, and in particular 80 mm to 200 mm thick. Propellants preferred for the manufacture of the cellular-plastic panels are carbon dioxide alone and mixtures of carbon dioxide with ethanol and/or dimethyl ether.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Die Erfindung betrifft unter Verwendung halogenfreier Treibmittel hergestellte, extrudierte Schaumstoffplatten aus einer Styrolpolymerisat-Thermoplastmatrix, welche eine Vicat-Erweichungstemperatur VST B 50 von höchstens 100° und einen Schmelzindex MVR 200/5 von mindestens 5 ml/10 min aufweist. Die Platten sind mindestens 20 mm, vorzugsweise mehr als 50 mm und insbesondere 80 bis 200 mm dick. Bevorzugte Treibmittel zur Herstellung der Schaumstoffplatten sind Kohlendioxid allein, sowie Mischungen aus Kohlendioxid und Ethanol und/oder Dimethylether.</p>				

# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

Unter Verwendung halogenfreier Treibmittel hergestellte Schaumstoffplatten

## 5 Beschreibung

Die Erfindung betrifft unter Verwendung halogenfreier Treibmittel hergestellte Schaumstoffplatten und Verfahren zu ihrer Herstellung. Die Erfindung betrifft insbesondere solche Schaumstoff-

10 platten, die eine Dicke von mindestens 20 mm aufweisen und eine Thermoplastmatrix auf Basis eines Styrolpolymerisats, sowie geschlossene Zellen, die frei von halogenhaltigen Gasen sind, enthalten.

15 Für die Herstellung von Schaumstoffplatten auf Basis von Styrolpolymerisaten durch Extrusion ist eine Vielzahl von Treibmitteln vorgeschlagen worden.

Beispielsweise ist aus der EP-A-464 581 ein Verfahren zur Herstellung von Schaumstoffplatten mit hoher Druckfestigkeit und einem Querschnitt von mindestens 50 cm<sup>2</sup> bekannt, bei dem ein

20 Gemisch aus einem Styrolpolymerisat, 5 bis 16 Gew.-%, bezogen auf das Styrolpolymerisat, eines Treibmittels, sowie gegebenenfalls üblichen Zusatzstoffen, extrudiert wird, wobei als Treibmittel

25 ein Gemisch verwendet wird, welches

- |                       |  |
|-----------------------|--|
| a) 3 bis 70 Gew.-%    | eines Alkohols oder Ketons mit einen Siedepunkt zwischen 56 und 100°C,   |
| 30 b) 5 bis 50 Gew.-% | Kohlendioxid und   |
| c) 0 bis 90 Gew.-%    | eines gesättigten C <sub>3</sub> - bis C <sub>5</sub> -Kohlenwasserstoffs und/oder eines zwischen -30°C und +30°C siedenden, Wasserstoff |
| 35                    | enthaltenden Fluorchlor- oder Fluorkohlenwasserstoffs  |

enthält.

40 Bei den nach den bekannten Verfahren hergestellten Schaumstoffplatten ist von Nachteil, daß sich die Endwerte beispielsweise für die Wärmeformbeständigkeit relativ langsam einstellen.

Aus der JP-A-60/145 835 ist die Herstellung einer Laminatplatte

45 mit einer Polystyrolschaumstoffschicht bekannt, wobei die Polystyrolschaumstoffschicht durch Extrusion unter Verwendung eines Ethers, wie Dimethylether, Methylethylether oder Methylvinyl-

ether, als Treibmittel hergestellt wurde. Im Beispiel ist die Herstellung einer 6 mm dicken Platte unter Verwendung von 3,7 Gewichtsteilen Dimethylether, bezogen auf Polystyrol, als Treibmittel beschrieben.

5

Es ist außerdem bekannt, daß bei Verwendung von schnell aus dem Schaum diffundierenden Treibmitteln, z.B. CO<sub>2</sub>, eine ausreichende Dimensionsstabilität und Druckfestigkeit von Schaumstoffplatten mit einer Plattendicke von 20 mm oder mehr, insbesondere gleich  
10 oder größer 50 mm, häufig nicht mehr gewährleistet ist. Darüber hinaus werden bei Verwendung von Treibmitteln mit hoher Triebkraft häufig Schaumstoffe mit hohem Anteil an offenen Zellen erhalten.

15 So ist bei dem Verfahren gemäß der EP-A-464 581 die Herstellung von qualitativ hochwertigen Schaumstoffplatten einer Dicke von 20 mm oder darüber häufig nur bei Mitverwendung von Fluorchlor- oder Fluorkohlenwasserstoffen als Treibmittel möglich. Letztere sind aber aus Umweltschutzgründen unerwünscht.

20

Die deutsche Patentanmeldung P 42 36 579.1 betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polystyrol-Schaumstoffplatten, wobei ein Treibmittelgemisch eingesetzt wird, welches einen Dialkylether enthält. In den Beispielen ist die Thermoplastmatrix stets ein  
25 Homopolystyrol mit einem Schmelzindex von 4,5. Die Vicat-Erweichungstemperatur von Polystyrol beträgt 101°C.

Die Aufgabe der Erfindung bestand darin, unter Verwendung halogenfreier Treibmittel hergestellte extrudierte Schaumstoffplatten  
30 auf der Basis von Styrolpolymerisaten bereitzustellen.

Aufgabe der Erfindung war außerdem, ein Verfahren zur Herstellung von Schaumstoffplatten aus Styrolpolymerisaten mit einer Mindestdicke von 20 mm aufzuzeigen, das zu Schaumstoffen mit ge-  
35 schlossenen Zellen führt, die nur ein geringes Wasseraufnahmevermögen besitzen und neben guter Dimensionsstabilität und Druckfestigkeit eine hohe Wärmeformbeständigkeit aufweisen. Weiterhin war es Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren bereitzustellen, welches die rasche Einstellung der Endwerte insbesondere für die  
40 Wärmeformbeständigkeit in den hergestellten Schaumstoffplatten ermöglicht. Der Anteil an Kohlendioxid im Treibmittel sollte möglichst groß sein können.

Ein weiteres Ziel der Erfindung war die Herstellung von Schaumstoffplatten einer Dicke von mehr als 50 mm, vorzugsweise von 80  
45 bis 200 mm bei Verwendung von Treibmittelgemischen aus Ethanol

und Kohlendioxid und insbesondere von Kohlendioxid als alleinigem Treibmittel.

- Gegenstand der Erfindung sind unter Verwendung halogenfreier
- 5 Treibmittel hergestellte, extrudierte Schaumstoffplatten mit einer Minstdicke von 20 mm und einem Querschnitt von mindestens 50 cm<sup>2</sup>, enthaltend eine Thermoplastmatrix auf Basis eines Styrolpolymerisats, geschlossene Zellen, die frei von halogenhaltigen Gasen sind, sowie gegebenenfalls in der Thermoplastmatrix unlös-
- 10 liche Zusatzstoffe, wobei die Thermoplastmatrix eine Vicat-Erweichungstemperatur VST B 50 (nach DIN 53 460) von höchstens 100°C und einem Schmelzindex MVR 200/5 (nach DIN 53 735) von mindestens 5 ml/10 min aufweist.
- 15 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist Verfahren zur Herstellung solcher Schaumstoffplatten durch Extrusion eines Gemisches der plastifizierten Styrolpolymerisat-Thermoplastmatrix, eines halogenfreien Treibmittels sowie gegebenenfalls üblicher Zusatzstoffe.
- 20 Der Kern der Erfindung besteht darin, daß man von einer Thermoplastmatrix ausgeht, die eine Vicat-Erweichungstemperatur VST B 50 von höchstens 100, vorzugsweise von höchstens 99 und insbesondere von höchstens 95°C, sowie einen Schmelzindex
- 25 MVR 200/5 von mindestens 5, vorzugsweise mindestens 7 und insbesondere mindestens 10 ml/10 min, aufweist. Die erfindungsgemäß hergestellten Schaumstoffplatten sind mindestens 20 mm dick, vorzugsweise mehr als 50 mm und insbesondere 80 bis 200 mm. Der Querschnitt beträgt mindestens 50 cm<sup>2</sup>, vorzugsweise 100 bis
- 30 1200 cm<sup>3</sup>. Sie sind geschlossenzellig, d.h., mehr als 90 %, vorzugsweise mehr als 95 % der Zellen sind geschlossen, was eine geringe Wasseraufnahme zur Folge hat. Die Dichte der Schaumstoffplatten beträgt vorzugsweise 20 bis 60 g·l<sup>-1</sup>.
- 35 Ausgehend von Homopolystyrol ist die Erniedrigung der Vicat-erweichungstemperatur und Erhöhung des Schmelzindex grundsätzlich auf zwei Wegen möglich: Einmal durch Einbau von Comonomeren in die Polystyrolkette bzw. Abmischung von Homopolystyrol mit entsprechenden Copolymerisaten; zum andern durch Zumischen eines
- 40 löslichen Weichmachers zu Polystyrol.

Eine besonders bevorzugte Thermoplastmatrix besteht aus einer Mischung von

- a) 0,1 bis 100 Gew.-% eines Blockcopolymerisats aus 50 bis 99 Gew.-% und 1 bis 50 Gew.-% konjugierten Dienen, und
- 5 b) 0 bis 99,9 Gew.-% eines von a) verschiedenen Styrolpolymerisats.

Die Thermoplastmatrix enthält als Komponente a) 0,1 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 50 Gew.-% und besonders bevorzugt 10 5 bis 40 Gew.-% eines Blockcopolymerisats aus 50 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 55 bis 90 Gew.-% und besonders bevorzugt 60 bis 85 Gew.-% Styrol einerseits und 1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 45 Gew.-%, besonders bevorzugt 15 bis 40 Gew.-% an konjugierten Dienen andererseits. Besonders bevorzugt wird als Block-  
15 copolymerisat a) ein sternförmig verzweigtes Blockcopolymerisat eingesetzt.

Als konjugierte Diene werden im allgemeinen solche mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen eingesetzt. Beispiele für konjugierte Diene,  
20 die allein oder in Mischung miteinander für die Herstellung der verzweigten Blockcopolymerisate herangezogen werden können, sind Butadien, Isopren sowie 2,3-Dimethyl-butadien. Besonders günstig sind dabei Butadien oder Isopren, wobei wiederum Butadien bevorzugt wird.

25 Das Molekulargewicht der sternförmig verzweigten Blockcopolymerisate liegt dabei in der Regel im Bereich von 50 000 bis 1 000 000 und beträgt vorzugsweise 100 000 bis 500 000. Bei diesen Angaben handelt es sich um das Gewichtsmittel des Mole-  
30 kulargewichts, bestimmt durch Viskositätsmessungen in 0,5 gew.-%iger Toluol-Lösung bei 25°C.

Die als Komponente a) erfindungsgemäß besonders bevorzugt einzusetzenden sternförmig verzweigten Blockcopolymerisate bestehen in  
35 ihren Verzweigungen aus Copolymerisatblöcken, in denen das Styrol und das konjugierte Dien blockförmig unter Bildung einzelner Polymersegmente eingebaut sind. Diese blockförmig aufgebauten Copolymerisatblöcke, die die Verzweigungen bilden, sind dabei über ein Kupplungsmittel chemisch miteinander verknüpft. Die  
40 sternförmig verzweigten Blockcopolymerisate besitzen mindestens 3, im allgemeinen 3 bis 10, und vorzugsweise 3 oder 4 solcher Verzweigungen, wobei diese Verzweigungen bevorzugt aus mindestens zwei Arten von Copolymerisatblöcken bestehen, die einen im Durchschnitt unterschiedlichen Aufbau haben. Weiterhin  
45 sind im allgemeinen mindestens 50 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 60 Gew.-% der insgesamt in dem sternförmig verzweigten Blockcopolymerisat einpolymerisierten Styrols in einem oder mehreren

der Copolymerisatblöcke der Verzweigungen als endständiges Homopolymersegment eingebaut.

Weitere Details zu den an sich bekannten sternförmig verzweigten Blockcopolymerisaten a) sind beispielsweise in der EP-B-0 088 960 und der EP-B-0 113 099 zu finden.

Die erfindungsgemäße Thermoplastmatrix kann aber auch ein Copolymeres des Styrols mit statistischer Verteilung der Comonomeren sein, bzw. eine Abmischung von Homopolystyrol mit einem derartigen Copolymeren. Geeignete Copolymere sind z.B. solche mit 1 bis 30, vorzugsweise 2 bis 10 Gew.-% eines (Meth-)Acrylsäureesters, vorzugsweise mit einem C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>-Alkohol.

Andere bevorzugte Thermoplastmatrices sind Mischungen von Styrolpolymerisaten, vorzugsweise Homopolystyrol, mit Weichmachern, die im Polystyrol löslich sind. Besonders bevorzugt sind Mischungen aus Polystyrol mit 0,1 bis 10, vorzugsweise 0,5 bis 6 Gew.-% eines flüssigen, aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffs, eines organischen Esters, Ethers, Säureamids oder Polyethers. Geeignet sind z.B. technisches Weißöl (C<sub>28</sub>-C<sub>43</sub>-Paraffin), Ester von C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>-Monoalkoholen, Diolen oder des Glycerins mit höheren Fettsäuren, z.B. Adipinsäure, Phthalsäure, Stearinsäure und Zitronensäure, ferner Stearinsäureamide, Alkyl-ether von Diethylen- und Dipropylenglykol sowie Polyalkylenoxide. Bei Verwendung solcher Thermoplastmatrices gelingt es, auch mit Treibmittelgemischen Ethanol/Kohlendioxid und sogar mit Kohlendioxid allein Schaumstoffplatten einer Dicke von mehr als 50 mm, vorzugsweise mehr als 80 mm und sogar mehr als 100 mm herzustellen.

Die Herstellung der Schaumstoffplatten erfolgt erfindungsgemäß in an sich bekannter Weise durch Extrusion. In einem Extruder wird die durch Erwärmen plastifizierte Thermoplastmatrix mit dem Treibmittel oder Treibmittelgemisch und gegebenenfalls weiteren Zusatzstoffen innig vermischt. Das Gemisch durchläuft sodann eine Beruhigungszone, in der es unter ständigem Rühren auf eine Temperatur zwischen etwa 100 und 120°C gekühlt und anschließend durch eine Düse zu Platten extrudiert wird.

Als übliche Zusatz- und/oder Hilfsstoffe können der Thermoplastmatrix Antistatika, Stabilisatoren, Farbstoffe, Füllstoffe, Flammenschutzmittel und/oder Keimbildner in üblichen Mengen zugesetzt werden.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren wird das Treibmittel oder Treibmittel-Gemisch in einer Menge von 1 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 11 Gew.-%, insbesondere 4 bis 8 Gew.-%, bezogen auf die Thermoplastmatrix, verwendet. Die Treibmittel sind halogenfreie, flüchtige Substanzen.

Bevorzugt ist eine Treibmittelmischung aus

- a) 1 bis 100 Gew.-% Kohlendioxid,
- b) bis zu 95 Gew.-% eines Ethers aus der Gruppe Dimethylether, Methylethylether und Methylvinylether,
- c) bis zu 60 Gew.-% eines Alkohols oder Ketons mit einem Siedepunkt zwischen 56 und 100°C, und
- d) bis zu 30 Gew.-% eines aliphatischen C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Kohlenwasserstoffs.

20

Eine besonders bevorzugte Treibmittelmischung zum Verschäumen von Thermoplastmatrices aus Polystyrol und löslichen Weichmachern sind Mischungen aus

- a) 20 bis 95, vorzugsweise 75 bis 25 Gew.-% Kohlendioxid,
- c) 80 bis 5, vorzugsweise 50-25 Gew.-% Ethanol
- d) 0 bis 10 Gew.-% eines aliphatischen C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Kohlenwasserstoffs.

30

Bei Thermoplastmatrices aus Styrolcopolymerisaten, insbesondere sternförmig verzweigten Styrol/Butadien-Blockcopolymerisaten bzw. deren Abmischungen mit Homopolystyrol sind Treibmittelmischungen folgender Zusammensetzung bevorzugt:

35

- a) 2 bis 90 Gew.-% Kohlendioxid,
- b) 1 bis 30 Gew.-% Dimethylether,
- c) 0 bis 60 Gew.-% Ethanol, und
- d) bis zu 10 Gew.-% eines aliphatischen C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Kohlenwasserstoffs.

45 Die Erfindung hat zahlreiche Vorteile. Die erfindungsgemäßen Schaumstoffplatten können unter Verwendung von halogenfreien Treibmittelgemischen hergestellt werden, wobei der Anteil an



Kohlendioxid im Treibmittelgemisch hoch sein kann. Durch das erfindungsgemäße Verfahren können auf einfache und wirtschaftliche Weise dicke Schaumstoffplatten erhalten werden, aus denen das Treibmittel rasch entweicht, ohne daß die Druckfestigkeit  
5 herabgesetzt wird. Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Schaumstoffplatten erreichen bereits nach kurzer Ablagerungszeit die Endwerte für die Druckfestigkeit und Wärmeformbeständigkeit.

10 Es können umweltfreundliche Treibmittel angewandt werden, die bereits in der Natur vorhanden sind oder wie Dimethylether sehr rasch abgebaut werden. Dimethylether wird in der Luft mit einer Halbwertszeit von einigen Tagen abgebaut und reichert sich somit nicht in der Atmosphäre an.

15

Die in den Beispielen genannten Teile und Prozente beziehen sich auf das Gewicht.

Beispiele 1 und 2

20

91 Teile Polystyrol mit einer Erweichungstemperatur von 101°C und einem Schmelzindex von 4,5 ml/10 min und 9 Teile eines sternförmig verzweigten Styrol-Butadien-Blockcopolymerisats mit einem Butadiengehalt von 24 % (Styrolux® KR 2688 der

25 BASF Aktiengesellschaft) wurden einem Extruder mit einem Schneckendurchmesser von 120 mm kontinuierlich zugeführt und vermischt. Die Mischung hat eine Erweichungstemperatur VST B 50 von 99°C und einen Schmelzindex MVR 200/S von 7,4 ml/10 min. Durch eine in den Extruder angebrachte Einlaßöffnung wurden gleichzei-  
30 tig 10,71 Teile der Treibmittelgemische mit der in der Tabelle 1 angegebenen Zusammensetzung kontinuierlich in den Extruder einge-  
drückt. Das in dem Extruder gleichmäßig geknetete Gel wurde dann nach einer Verweilzeit von 60 Minuten durch eine 300 mm breite Düse in die Atmosphäre extrudiert. Der Schaum wurde durch einen  
35 mit dem Extruder verbundenen Formkanal geführt, wobei eine geschäumte Polystyrolplatte mit einer Breite von 650 mm entstand. Der Düsenpalt sowie die Dicke und die Dichte, letztere nach DIN 53 420 bestimmt, der erhaltenen Schaumstoffplatten sind in der Tabelle 1 angegeben. Es wurde jeweils eine gleichmäßige,  
40 geschlossenzellige und formstabile Schaumstoffplatte erhalten.

45

Tabelle 1

Beispiel	Treibmittel- menge %	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH %	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub> %	CO <sub>2</sub> %	Düsenpalt mm	Plattendicke mm	Schaumstoff- dichte g/l
	bezogen auf Thermoplast- matrix						
1	10,71	34,51	17,57	47,92	1,3	80	27,0
2	10,71	32,17	22,12	45,71	1,4	100	27,8

## Beispiele 3 bis 6

100 Teile eines Gemisches aus Polystyrol und 2,75 % Weißöl mit  
5 einer Vicat-Erweichungstemperatur VST B/50 von 92,3°C und einem Schmelzindex MVR 200/5 von 10,7 ml/10 min wurden in einen Extruder mit einem inneren Schneckendurchmesser von 120 mm kontinuierlich zugeführt. Gleichzeitig mit dem Polystyrolgemisch wurde Talkum (mittl. Teilchendurchmesser ca. 10 µm) wie in Tabelle 2 an-  
10 gegeben, in den Extruder eingeführt. Durch eine in dem Extruder angebrachte Einlaßöffnung wurde gleichzeitig ein Treibmittelgemisch mit der in Tabelle 2 angegebenen Zusammensetzung kontinuierlich in den Extruder eingedrückt. Das im Extruder gleichmäßig geknetete geschmolzene Polystyrol wurde nach einer  
15 Verweilzeit von ca. 60 Minuten durch eine 300 mm breite Düse in die Atmosphäre extrudiert. Die Düsenpaltweiten für die einzelnen Beispiele finden sich in Tabelle 2.

Zum Vergleich (Beispiel 6) wurde unter gleichen Bedingungen ein  
20 Polystyrol mit einer Vicat-Erweichungstemperatur von 101°C und einem Schmelzindex von 4,5 ml/10 min nach Beispiel 1 von EP-A 464 581 mit dem dort angegebenen Treibmittelgemisch extrudiert.

25 Der entstehende Schaum wurde in einen an die Düse anschließenden Formkanal geführt, wobei eine geschäumte Polystyrolplatte mit einer Breite von 670 mm entstand. Es wurde gleichmäßige, geschlossenzellige und formstabile Schaumstoffplatten erhalten. In Tabelle 2 sind die Schaumdicken und die Dichten nach  
30 DIN 53 420 angegeben.

## Beispiele 7 bis 12

100 Teile eines Gemisches aus Polystyrol und 3 % verschiedener  
35 Weichmacher (Zusammensetzung des Gemisches, Schmelzindex MVR und Vicat-Erweichungstemperatur VST, s. Tabelle 3) wurden in einen Extruder mit einem inneren Schneckendurchmesser von 53 mm kontinuierlich zugeführt. Gleichzeitig mit der Thermoplastmatrix wurden 0,63 Teile Talkum (mittl. Teilchendurchmesser ca. 10 µm) in  
40 den Extruder eingeführt. Durch eine in dem Extruder angebrachte Einlaßöffnung wurden gleichzeitig 4,25 Teile Kohlendioxid kontinuierlich in den Extruder eingedrückt. Das im Extruder gleichmäßig geknetete geschmolzene Polystyrol wurde nach einer Verweilzeit von ca. 10 Minuten durch eine 50 mm breite Düse in die Atmo-  
45 sphäre extrudiert. Die Düsenpaltweite betrug 2,5 mm. Der entstehende Schaum wurde in einen an die Düse anschließenden Formkanal geführt, wobei geschäumte Polystyrolbänder elliptischen Quer-

schnitts mit Breiten von 123 bis 147 mm und Dicken zwischen 56 bis 88 mm entstanden. Es wurden gleichmäßige, geschlossenzellige und formstabile Schaumstoffkörper erhalten. In Tabelle 3 sind physikalische Kenngrößen für das jeweilige Beispiel aufgeführt 5 (Dichte nach DIN 53 420, Querschnittsfläche des Schaumbandes).

10

15

20

25

30

35

40

45

Tabelle 2

Beispiel	Talkum Teile	CO <sub>2</sub> Teile	Ethanol Teile	Düsenpalt mm	Schaumdicke mm	Dichte g·l <sup>-1</sup>
3	0,15	5,1	3,7	1,4	80	35,2
4	0,32	4,9	3,7	1,6	80	38,7
5	0,32	5,3	3,7	1,8	100	38,0
6	0,15	3,0	6,3	1,4	50	33,8

Die Teile beziehen sich jeweils auf 100 Teile der Thermoplastmatrix aus Polystyrol und Weißöl.  
Beispiel 6 ist ein nichterfindungsgemäßes Vergleichsbeispiel.

Tabelle 3

Beispiel	Weichmacher	VST °C	MVR ml/10 min	Dichte g·l <sup>-1</sup>	Querschnitt cm <sup>2</sup>	max. Dicke mm
7	-	101	4,5	58,7	48	56
8	Glycerintristearat	92	13,9	48,0	65	65
9	Glycerinmono- stearat	92	13,4	56,8	81	72
10	Zitronensäuretri- stearat	93	14,2	54,2	73	73
11	Diethylenglykol- monoethylether	81	21,7	47,8	79	74
12	Polyethylenoxid (MW = 900)	97	13,4	59,8	102	88

Das Beispiel 7 ist ein nicht erfindungsgemäßes Vergleichsbeispiel.

## Patentansprüche

1. Unter Verwendung halogenfreier Treibmittel hergestellte,  
5 extrudierte Schaumstoffplatten mit einer Mindestdicke von 20 mm und einem Querschnitt von mindestens 50 cm<sup>2</sup>, enthaltend eine Thermoplastmatrix auf Basis eines Styrolpolymerisats, geschlossene Zellen, die frei von halogenhaltigen Gasen sind, sowie gegebenenfalls in der Thermoplastmatrix unlösliche Zu-  
10 satzstoffe, dadurch gekennzeichnet, daß die Thermoplastmatrix eine Vicat-Erweichungstemperatur VST B 50 (nach DIN 53 460) von höchstens 100°C und einen Schmelzindex MVR 200/5 (nach DIN 53 735) von mindestens 5 ml/10 min aufweist.
- 15 2. Schaumstoffplatten nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ihre Dicke mehr als 50 mm, vorzugsweise 80 bis 200 mm beträgt.
3. Schaumstoffplatten nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,  
20 daß mehr als 90 %, vorzugsweise mehr als 95 % ihrer Zellen geschlossen sind.
4. Schaumstoffplatten nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,  
25 daß die Thermoplastmatrix ein Styrolcopolymeres oder eine Mischung von Homopolystyrol mit einem Styrolcopolymeren ist.
5. Schaumstoffplatten nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet,  
30 daß das Styrolcopolymeres ein Blockcopolymerisat von Styrol und 1 bis 50 Gew.-% eines konjugierten Diens ist.
6. Schaumstoffplatten nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet,  
35 daß das Blockcopolymerisat sternförmig verzweigt ist.
7. Schaumstoffplatten nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet,  
40 daß das konjugierte Dien Butadien ist.
8. Schaumstoffplatten nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet,  
45 daß die Thermoplastmatrix aus 50 bis 99 Gew.-% Homopolystyrol und 50 bis 1 Gew.-% Blockcopolymerisat besteht.

9. Schaumstoffplatten nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,  
daß die Thermoplastmatrix eine Mischung aus einem Styrol-  
polymerisat und 0,1 bis 10 Gew.-% eines in dem Styrol-  
polymerisat löslichen Weichmachers ist.
10. Schaumstoffplatten nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet,  
daß der Weichmacher ein flüssiger Paraffin-Kohlenwasserstoff,  
ein organischer Ester, Ether, Säureamid oder Polyether ist.
11. Verfahren zur Herstellung der Schaumstoffplatten nach An-  
spruch 1 durch Extrusion eines Gemisches der plastifizierten  
Thermoplastmatrix mit 1 bis 15 Gew.-% eines halogenfreien  
Treibmittels sowie gegebenenfalls üblichen Zusatzstoffen.
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß als  
Treibmittel eine Mischung aus
- a) 1 bis 100 Gew.-% Kohlendioxid,
- b) bis zu 95 Gew.-% eines Ethers aus der Gruppe  
Dimethylether, Methylethylether und  
Methylvinylether,
- c) bis zu 60 Gew.-% eines Alkohols oder Ketons mit  
einem Siedepunkt zwischen 56 und  
100°C, und
- d) bis zu 30 Gew.-% eines aliphatischen C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Kohlen-  
wasserstoffs
- verwendet wird.
13. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß als  
Treibmittel eine Mischung aus
- a) 20 bis 95 Gew.-% Kohlendioxid,
- c) 80 bis 5 Gew.-% Ethanol und
- d) 0 bis 10 Gew.-% eines aliphatischen C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Kohlen-  
wasserstoffs
- verwendet wird.
14. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß als  
Treibmittel ausschließlich Kohlendioxid verwendet wird.



15. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß als Treibmittel eine Mischung aus

- |    |                     |  |
|----|---------------------|--|
| 5  | a) 2 bis 90 Gew.-%  | Kohlendioxid,  |
|    | b) 1 bis 30 Gew.-%  | Dimethylether,   |
|    | c) 0 bis 60 Gew.-%  | Ethanol, und   |
| 10 | d) bis zu 10 Gew.-% | eines aliphatischen C <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> -Kohlenwasserstoffs |

15

20

25

30

35

40

45

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Patent Application No

PCT/EP 94/01631

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 5 C08J9/12 //C08L25:08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 5 C08J C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP,A,0 464 581 (BASF) 8 January 1992 cited in the application see the whole document ---	1-15
A	EP,A,0 218 098 (BASF) 15 April 1987 see claims 1-7 ---	1-15
X,P	US,A,5 269 987 (REEDY & AL.) 14 December 1993 see column 10, line 54 - column 11, line 26; example 1 see claims 1-3 -----	1-15

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 August 1994

Date of mailing of the international search report

30.08.94

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patendaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Oudot, R

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 94/01631

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
**IPK 5 C08J9/12 //C08L25:08**

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

**IPK 5 C08J C08L**

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

**C. AUSSERGEWÄHLT WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP,A,0 464 581 (BASF) 8. Januar 1992 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ----	1-15
A	EP,A,0 218 098 (BASF) 15. April 1987 siehe Ansprüche 1-7 ----	1-15
X,P	US,A,5 269 987 (REEDY & AL.) 14. Dezember 1993 siehe Spalte 10, Zeile 54 - Spalte 11, Zeile 26; Beispiel 1 siehe Ansprüche 1-3 -----	1-15

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindenderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindenderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*&\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

**2. August 1994**

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

**30.08.94**

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

**Oudot, R**

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/EP 94/01631

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0464581	08-01-92	CA-A- 2046127 JP-A- 4226547 US-A- 5182308	05-01-92 17-08-92 26-01-93
EP-A-0218098	15-04-87	DE-A- 3532569	12-03-87
US-A-5269987	14-12-93	WO-A- 9414881	07-07-94

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Int: Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 94/01631

Im Recherchenbericht angeführtes Patendokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-0464581	08-01-92	CA-A- 2046127	05-01-92
		JP-A- 4226547	17-08-92
		US-A- 5182308	26-01-93
EP-A-0218098	15-04-87	DE-A- 3532569	12-03-87
US-A-5269987	14-12-93	WO-A- 9414881	07-07-94